

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-135148

(43)Date of publication of application : 21.05.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 10-251341

(71)Applicant : SAMSUNG ELECTRON CO LTD

(22)Date of filing : 04.09.1998

(72)Inventor : LEE DOO-YEON
DOO SEOK-GWANG
SON EISHU
TEI FUKUKAN

(30)Priority

Priority number : 97 9745813
98 9835848

Priority date : 04.09.1997
01.09.1998

Priority country : KR

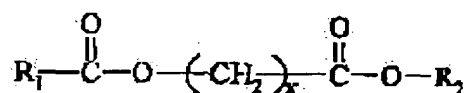
KR

(54) ORGANIC ELECTROLYTE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery with its large battery capacitance, stable charge and discharge characteristics, and long service life by a mixed organic solvent and a mixed organic solvent of lithium salt containing a high-dielectric solvent, a low-viscosity solvent, and a specific compound

SOLUTION: A specific compound represented by formula is mixed. In the formula, R1 and R2 are respectively independent, and a linear or annular alkyl group with 1 to 3 carbons, X is an integer of 1 to 4. A mixed volume rate of a high-dielectric solvent, a low-viscosity solvent, and a compound expressed by the formula is preferably 30 to 50:30 to 40:20 to 30. The high-dielectric solvent is preferably one or more compounds selected from among a group of ethylene carbonate, propylene carbonate or the like. The low-viscosity solvent is preferably one or more compounds selected from among a group of dimethyl carbonate, diethyl carbonate or the like. The compound represented by the formula is preferably one or more compounds selected from among a group of dimethyl malonate, diethyl malonate, dimethyl succinate or the like.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-135148

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月21日

(51) Int.Cl.⁸

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

A

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-251341

(22) 出願日 平成10年(1998) 9月4日

(31) 優先権主張番号 9 7 P 4 5 8 1 3

(32) 優先日 1997年 9月4日

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(31) 優先権主張番号 9 8 P 3 5 8 4 8

(32) 優先日 1998年 9月1日

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 390019839

三星電子株式会社

大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞416

(72) 発明者 李 斗 淵

大韓民国京畿道儀旺市三洞125番地 三湖

ハンアルムアパート201棟609號

(72) 発明者 杜 錫 光

大韓民国京畿道城南市盆唐區草林洞27番地

陽地マウル錦湖アパート301棟503號

(72) 発明者 孫 榮 秀

大韓民国ソウル特別市西大門區南加佐2洞

224-8番地

(74) 代理人 弁理士 八田 幹雄 (外3名)

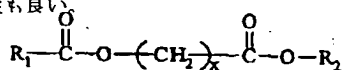
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電解液及びこれを採用したリチウム2次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 有機電解液及びこれを採用したリチウム2次電池を提供する。

【解決手段】 混合有機溶媒が高誘電率溶媒、低粘度溶媒及び下記式で示される化合物を含む。これにより、イオン伝導度、低温貯蔵性が優秀で電位窓領域が広いだけでなく充放電寿命特性が優秀という長所を有する。また、無機物系リチウム塩と有機物系リチウム塩を一定割合で含有する本発明のリチウム2次電池用有機電解液は、自己放電率の減少によって容量特性が向上し、熱的安定性が優秀で高温での放電特性が向上する。従って、本発明の電解液を採用するリチウム2次電池は、電池の容量が大きくてサイクルが進行されても安定した充放電特性を示すだけでなく、低温貯蔵性、高温特性及び電池の寿命特性も良い。

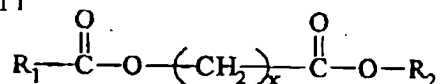


前記式中、R₁及びR₂はお互い独立的であり、炭素数1乃至3の線形または環形のアルキル基で、xは1乃至4の整数である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 混合有機溶媒及びリチウム塩を含む有機電解液において、
前記混合有機溶媒が、高誘電率溶媒、低粘度溶媒及び下記化学式1で示される化合物を含むことを特徴とする有機電解液。

【化1】



前記式中、 R_1 及び R_2 はお互い独立的であり、炭素数1乃至3の線形または環形のアルキル基で、 x は1乃至4の整数である。

【請求項2】 前記高誘電率溶媒、低粘度溶媒及び前記化学式1の化合物の混合体積比が、30～50：30～40：20～30であることを特徴とする請求項1に記載の有機電解液。

【請求項3】 前記高誘電率溶媒が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びガンマブチロラクトンよりなる群から選択される一つ以上の化合物であることを特徴とする請求項1に記載の有機電解液。

【請求項4】 前記低粘度溶媒が、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメトキシエタン及びテトラヒドロフランよりなる群から選択される一つ以上の化合物であることを特徴とする請求項1に記載の有機電解液。

【請求項5】 前記化学式1の化合物が、ジメチルマロネート、ジエチルマロネート、ジメチルスクシネート、ジメチルグルタレート及びジメチルアジペートよりなる群から選択される一つ以上の化合物であることを特徴とする請求項1に記載の有機電解液。

【請求項6】 前記リチウム塩の含量が、有機電解液1リットル当たり1モル乃至1.5モルであることを特徴とする請求項1に記載の有機電解液。

【請求項7】 前記リチウム塩が、無機物系リチウム塩及び有機物系リチウム塩よりなる群から選択される一つ以上の化合物であることを特徴とする請求項6に記載の有機電解液。

【請求項8】 前記リチウム塩が、無機物系リチウム塩及び有機物系リチウム塩の混合物であることを特徴とする請求項7に記載の有機電解液。

【請求項9】 前記無機物系リチウム塩が、ふっ素系リチウム塩であることを特徴とする請求項8に記載の有機電解液。

【請求項10】 前記有機物系リチウム塩は、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 及び $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ よりなる群から選択される一つ以上の化合物であることを特徴とする請求項8に記載の有機電解液。

【請求項11】 前記無機物系リチウム塩と前記有機物

系リチウム塩のモル比が、0.7～0.9：0.3～0.1であることを特徴とする請求項8に記載の有機電解液。

【請求項12】 $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル濃度の無機物添加剤をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の有機電解液。

【請求項13】 前記無機物添加剤が、 LiBO_2 、 Li_2CO_3 、 Li_3PO_4 、 Li_3N 及び SnO_2 よりなる群から選択される一つ以上の化合物であることを特徴とする請求項12に記載の有機電解液。

【請求項14】 リチウム含有金属の酸化物または硫化物を含む陽極と、

リチウム金属、リチウム合金または炭素材を含む陰極と、

請求項1～13のいずれか一項に記載の有機電解液を含むことを特徴とするリチウム2次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム2次電池に係り、より詳細には電池容量、低温貯蔵性及び充放電サイクル特性を改善できるだけでなく、高温特性及び自己放電特性を改善できる有機電解液及びこれを採用したリチウム2次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、電子機器の小型化、薄型化及び軽量化が急速になされており、ラップトップ型、コンピュータ、カムコーダ、セルラーホンなどの携帯用電子機器も急速に広がっている。

【0003】このような電子機器の小型化、軽量化、薄型化傾向につれてこれに電力を供給する2次電池に対しても高性能化が要求されている。即ち、既存の鉛蓄電池またはニッケル-カドミウム電池に代えて、小型軽量化されながらエネルギー密度が高く、反復して充放電が可能なりチウム2次電池の開発が急速に進行している。

【0004】充電型リチウム電池は、リチウムイオンのインターカレーション、ジインターカレーションが可能な物質を活性物質として使用する陽極、陰極及び陽極と陰極間にリチウムイオンが移動できる有機電解液またはポリマー電解質を充填させて製造した電池であって、リチウムイオンが前記陽極及び陰極でインターカレーション／ジインターカレーション時の酸化、還元反応により電気エネルギーを生成する。

【0005】充電型リチウム電池の陽極としては Li^+/Li^0 の電極電位より約3～4.5V高い電位を示し、リチウムイオンのインターカレーション／ジインターカレーションが可能な遷移金属とリチウムとの複合酸化物が主に使われるが、その例としてリチウムコバルトオキシド、リチウムニッケルオキシド、リチウムマンガンオキシドが挙げられる。

【0006】また、陰極としては構造的、電気的性質を

維持しながらリチウムイオンを可逆的に受け入れたり供給できるリチウム金属またはリチウム合金、またはリチウムイオンのインターカレーション／ジインターカレーション時のケミカルポテンシャルが金属リチウムとほとんど類似した炭素系物質が主に使われる。

【0007】陰極活物質としてリチウム金属やその合金を使用することをリチウム金属電池といい、炭素材料を使用することをリチウムイオン電池という。リチウム金属や合金を陰極として使用するリチウム金属電池は、充放電が進行される時リチウム金属の体積変化が発生し、リチウム金属表面から局部的にリチウムが析出されて電池短路が発生する等、電池寿命が短くて安定性が低くて商用化し難いので、これを解決するために炭素材料を陰極活物質として使用するリチウムイオン電池が開発された。リチウムイオン電池は充放電時リチウムイオンの移動があるだけで、電極活物質が原形そのまま維持されるのでリチウム金属電池に比べて電池寿命及び安定性が向上する。

【0008】また、リチウム2次電池は電解質の種類によって区別されたりもするが、特に、固体ポリマー電解質を使用するリチウム2次電池をリチウムポリマー電池といい、リチウムポリマー電池はポリマー電解質の種類によって、有機電解液が全く含まれない完全固体電解質を使用する完全固体型リチウムポリマー電池と、有機電解液をポリマーに含浸させたゲル型ポリマー電解質を使用するゲル型リチウムポリマー電池に区分できる。また、リチウムポリマー電池は前述したように陰極活物質として使用する材料によって、リチウムイオンポリマー電池及びリチウム金属ポリマー電池に区分することもできる。

【0009】前記有機電解液はリチウムイオン電池だけでなくリチウムポリマー電池の性能を決定する大切な要素である。有機電解液はリチウム塩を有機溶媒に溶解させたイオン伝導体であって、リチウムイオンの伝導性、電極に対する化学的及び電気化学的安定性に優れるべきである。そして使用可能な温度範囲が広まるべきであるのと同時に、低コストになるべきである。従って、イオン伝導度と誘電率が高いながら粘度が低い有機溶媒を使用することが望ましい。

【0010】しかし、前記のような条件を満足させる単一の有機溶媒が存在しないため、高誘電率の有機溶媒に低粘度の有機溶媒を混合した混合有機溶媒系が使われているが、その例としては、プロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの炭酸エステル系混合溶媒；エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート及びジエチルカーボネートの混合溶媒が挙げられる。

【0011】このような混合有機溶媒を使用すると、リチウムイオンの移動度が増加することによってイオン伝導度が大きく改善され、電池の初期容量が大きくなる長所はあるが、サイクルが進行されるにつれて電解液が陰

極活物質と酸化反応をするため、電池の容量が減少する問題点があり、低温では有機溶媒の結氷によってリチウムイオンの移動度が低下することによってイオン伝導度が急激に落ちる恐れがある。

【0012】特開平7-169504号公報では低温におけるイオン伝導度を向上させるために、従来の高誘電率溶媒と低粘度溶媒よりなる2成分系有機溶媒に、氷点が非常に低いメチルプロピオネート及びエチルプロピオネートのような第3成分溶媒を添加した有機電解液が記載されている。しかし、この場合には低温放電特性は向上するが常温での寿命特性が低下し、集電体との自発的反応による生成物によって電解液が汚染されて電池特性に悪い影響を及ぼす問題点がある。

【0013】また、現在リチウム2次電池の有機電解液に用いられるリチウム塩としては LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 または $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ があるが、これは熱的安定性が不良でイオン伝導度が低い問題点を持っている。一方、 LiPF_6 はイオン伝導度は優秀であるが、水分にすごく敏感なので電解液自体が分解されやすい問題点を有している。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明が達成しようとする技術的課題は、陰極活物質と容易に反応しなくて電池の充放電サイクル特性が優秀で、低温特性が改善された有機電解液を提供することである。

【0015】本発明が達成しようとする他の技術的課題は、リチウム2次電池の高温特性及び自己放電特性を改善させる有機電解液を提供することである。

【0016】本発明が達成しようとするさらに他の技術的課題は前記有機電解液を採用することによって充放電サイクル特性、低温特性、高温特性及び自己放電特性が改善されたリチウム2次電池を提供することである。

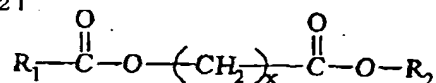
【0017】

【課題を解決するための手段】本発明の技術的な課題は、下記(1)～(14)に記載の課題を解決するための手段(発明)により達成される。

【0018】(1) 混合有機溶媒及びリチウム塩を含む有機電解液において、前記混合有機溶媒が、高誘電率溶媒、低粘度溶媒及び下記化学式1で示される化合物を含むことを特徴とする有機電解液。

【0019】

【化2】



【0020】前記式中、 R_1 及び R_2 はお互い独立的であり、炭素数1乃至3の線形または環形のアルキル基で、 x は1乃至4の整数である。

【0021】(2) 前記高誘電率溶媒、低粘度溶媒及び前記化学式1の化合物の混合体積比が、30～50：

30~40:20~30であることを特徴とする上記(1)に記載の有機電解液。

【0022】(3) 前記高誘電率溶媒が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びガンマブチロラクトンよりなる群から選択される一つ以上の化合物であることを特徴とする上記(1)に記載の有機電解液。

【0023】(4) 前記低粘度溶媒が、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメトキシエタン及びテトラヒドロフランよりなる群から選択される一つ以上の化合物であることを特徴とする上記(1)に記載の有機電解液。

【0024】(5) 前記化学式1の化合物が、ジメチルマロネート、ジエチルマロネート、ジメチルスクシネート、ジメチルグルタレート及びジメチルアジペートよりなる群から選択される一つ以上の化合物であることを特徴とする上記(1)に記載の有機電解液。

【0025】(6) 前記リチウム塩の含量が、有機電解液1リットル当たり1モル乃至1.5モルであることを特徴とする上記(1)に記載の有機電解液。

【0026】(7) 前記リチウム塩が、無機物系リチウム塩及び有機物系リチウム塩よりなる群から選択される一つ以上の化合物であることを特徴とする上記(6)に記載の有機電解液。

【0027】(8) 前記リチウム塩が、無機物系リチウム塩及び有機物系リチウム塩の混合物であることを特徴とする上記(7)に記載の有機電解液。

【0028】(9) 前記無機物系リチウム塩が、ふっ素系リチウム塩であることを特徴とする上記(8)に記載の有機電解液。

【0029】(10) 前記有機物系リチウム塩は、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 及び $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ よりなる群から選択される一つ以上の化合物であることを特徴とする上記(8)に記載の有機電解液。

【0030】(11) 前記無機物系リチウム塩と前記有機物系リチウム塩のモル比が、0.7~0.9:0.3~0.1であることを特徴とする上記(8)に記載の有機電解液。

【0031】(12) $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル濃度の無機物添加剤をさらに含むことを特徴とする上記(1)に記載の有機電解液。

【0032】(13) 前記無機物添加剤が、 LiBO_2 、 Li_2CO_3 、 Li_3PO_4 、 Li_3N 及び SnO_2 よりなる群から選択される一つ以上の化合物であることを特徴とする上記(12)に記載の有機電解液。

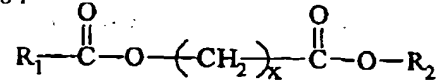
【0033】(14) リチウム含有金属の酸化物または硫化物を含む陽極と、リチウム金属、リチウム合金または炭素材を含む陰極と、上記(1)~(13)のいずれか一つに記載の有機電解液を含むことを特徴とするリチウム2次電池。

【0034】

【発明の実施の形態】本発明の技術的な課題は、混合有機溶媒及びリチウム塩を含むリチウム2次電池用電解液において、前記混合有機溶媒が高誘電率溶媒、低粘度溶媒及び下記化学式1で示される化合物を含むことを特徴とする有機電解液により成されうる。

【0035】

【化3】



【0036】前記式中、 R_1 及び R_2 はお互い独立的であり、炭素数1乃至3の線形または環形のアルキル基で、 x は1乃至4の整数である。

【0037】本発明の他の技術的な課題は混合有機溶媒及びリチウム塩を含むリチウム2次電池用電解液において、前記混合有機溶媒が高誘電率溶媒、低粘度溶媒及び下記化学式1で示される化合物を含み、前記リチウム塩が無機物系リチウム塩及び有機物系リチウム塩の混合物であることを特徴とするリチウム2次電池用電解液によりなされうる。

【0038】また本発明のさらに他の技術的な課題はリチウム含有金属の酸化物または硫化物を含む陽極と、リチウム金属、リチウム合金または炭素材を含む陰極と、前記のような本発明の有機電解液を含むリチウム2次電池によりなされうる。

【0039】本発明の最初の課題を達成するための有機電解液は前記化学式1に表示される化合物を含むことを特徴とするが、前記化合物は電解質と陰極活性物質との酸化反応を抑制し、高電圧下でも容易に分解されないので電池の充放電サイクル特性を改善するのに寄与できる。また、融点が非常に低いため、リチウム電池の重大な欠点として指摘されている低温特性の改善にも寄与できる。

【0040】前記化学式1に表示される化合物を具体的に例示すると、ジメチルマロネート、ジエチルマロネート、ジメチルスクシネート、ジメチルグルタレート及びジメチルアジペートがある。

【0041】また、本発明の有機電解液に用いられる高誘電率溶媒は誘電率が30以上で、低粘度溶媒は粘度が1.5cP以下であることが望ましい。

【0042】本発明の有機電解液に用いられる高誘電率溶媒としてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートまたはガンマブチロラクトンの中で選択される一つ以上の化合物が望ましいし、低粘度溶媒としてはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメトキシエタン及びテトラヒドロフランよりなる群から選択される一つ以上の化合物であることが望ましい。

【0043】本発明の有機電解液に用いられる混合有機

溶媒は前記高誘電率溶媒、低粘度溶媒及び化学式1に表示される化合物の混合体積比が30～50：30～40：20～30であることが望ましい。

【0044】本発明の最初の技術的課題を達成するための有機電解液に用いられるリチウム塩は当業界に公知されたリチウム塩であって、無機物系及び有機物系リチウム塩よりなる群から選択される一つ以上を含む。

【0045】無機物系リチウム塩とは化学構造式に炭素を含有しないリチウム塩であって、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 がある。

【0046】有機物系リチウム塩とは化学構造式に炭素を含むリチウム塩であって、例えば、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ がある。

【0047】有機電解液に含まれるリチウム塩の総含量は有機電解液1リットル当たり1モル乃至1.5モルであることが望ましい。有機電解液内でリチウム塩のイオン伝導度は前記範囲で最も高く現れるからである。

【0048】一方、本発明の二番目の技術的課題を達成するための有機電解液は無機物系リチウム塩と、熱的安定性が優秀で水分の影響をあまり受けない有機物系リチウム塩を一定割合で混合させることによって、低温放電特性及び自己放電特性を向上させたことを特徴とする。

【0049】前記無機物系リチウム塩と有機物系リチウム塩の混合物に使われる無機物系リチウム塩は、有機溶媒中で解離されてリチウムイオンを出すリチウム化合物であれば特別に制限されないが、その中でも電気的特性に優れたふっ素系リチウム塩が望ましい。

【0050】前記無機物系リチウム塩と有機物系リチウム塩の混合物に使われる有機物系リチウム塩は、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 及び $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ よりなる群から選択される一つ以上の化合物が望ましい。前記化合物は熱分解温度が高く、水分の影響をあまり受けないため、有機電解液の高温特性と自己放電特性を向上させる役割をする。

【0051】前記無機物系リチウム塩と有機物系リチウム塩の比率はモル比で0.7～0.9：0.3～0.1であることが望ましいし、有機物系リチウム塩のモル比が0.3以上の場合には電解液のイオン伝導度が急激に低下して電池の容量特性が不良になり、0.1以下の場合には自己放電特性が向上しない。

【0052】また、本発明の有機電解液は自己放電特性をさらに向上させるために無機添加剤をさらに含む。前記無機添加剤としては LiBO_2 、 Li_2CO_3 、 Li_3PO_4 、 Li_3N 及び SnO_2 が使用できるが、その中でもリチウムほう酸化合物(LiBO_2)が最も望ましい。例えば、ホウ素原子は原子価が3で非結合電子を有していて、陰極活物質の炭素から電子を取ろうとする電子受容体の役割をする。従って、炭素とホウ素の結合力がだいたい大きくなり、この結合力が増加す

るほど陰極の化学ポテンシャルが増加してリチウムイオンをさらに受け入れようとする傾向が生ずる。結局、陰極内リチウムイオンの濃度が増加し電池の容量が増大することである。このような効果を発揮するための無機添加剤の添加量は有機電解液1リットル当たり 1×10^{-4} 乃至 5×10^{-2} モルが望ましい。

【0053】本発明の有機電解液はゲル型高分子固体電解質を具備しているリチウムイオンポリマー電池にも適用できる。即ち、完全固体型リチウムポリマー電池を除いた全てのリチウム2次電池に適用可能である。

【0054】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をより詳細に説明する。しかし、本発明が下記実施例だけに限られることではない。

【0055】下記実施例及び比較例で使われた LiPF_6 は、日本橋本株式会社の電池試薬級製品を精製せず使用し、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 及び $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ は3M社の電池試薬級製品を精製せず使用した。有機電解液製造時使われた溶媒はメルク(Merck)社の電池試薬級製品であり、全ての実験はアルゴンガス(99.9999%)以上)雰囲気下で実施した。

実施例1

電気式マントル中に固体状態のエチレンカーボネートが入った試薬桶を入れた後、70～80℃に徐々に加熱して液化させた。次いで、電解液を保管するプラスチック桶に1M LiPF_6 溶液を作れる含量の LiPF_6 を入れた後、ジメチルカーボネートを入れて激しく揺って前記リチウム金属塩を溶解させた。ここに液化されたエチレンカーボネート溶液をピペットを利用して添加しながら揺って均等に混ぜ、ここに化学式1の化合物としてジメチルマロネートを添加して強く揺って溶液を均等に混合した。この際エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート及びジメチルマロネートの体積比は40：40：30とした。

【0056】以上のように製造した有機電解液をドライボックスの中で20日間保管した後カールフィッシャー滴定法(使用機器：スイスメトロノーム社737KFクーロメータ)を用いて前記有機電解液内の水分量を測定した。水分測定結果、有機電解液内の水分含量は概略20ppmであった。

【0057】実施例2

化学式1の化合物としてジメチルマロネートの代りにジエチルマロネートを使用したことを除いては実施例1と同じ方法で製造した。

【0058】実施例3

化学式1の化合物としてジメチルマロネートの代りにジメチルスクシネートを使用したことを除いては実施例1と同じ方法で製造した。

【0059】実施例4

化学式 1 の化合物としてジメチルマロネートの代りにジメチルグルタレートを使用したことを除いては実施例 1 と同じ方法で製造した。

【0060】実施例 5

化学式 1 の化合物としてジメチルマロネートの代りにジメチルアジペートを使用したことを除いては実施例 1 と同じ方法で製造した。

【0061】実施例 6

エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート及びジメチルマロネートの混合体積比を 40 : 40 : 20 としたことを除いては実施例 1 と同じ方法で製造した。

【0062】実施例 7

エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート及びジメチルマロネートの混合体積比を 50 : 30 : 20 としたことを除いては実施例 1 と同じ方法で製造した。

【0063】比較例 1

混合有機溶媒にジメチルマロネートを添加していないことを除いては実施例 1 と同じ方法で電解液を製造した。この際エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの体積比は 1 : 1 とした。

【0064】比較例 2

エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート及びジメチルマロネートの混合体積比を 60 : 20 : 20 としたことを除いては実施例 1 と同じ方法で電解液を製造した。

【0065】比較例 3

エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート及びジメチルマロネートの混合体積比を 30 : 30 : 40 としたことを除いては実施例 1 と同じ方法で製造した。

【0066】前記実施例 1～7 及び比較例 1～3 によって製造された有機電解液のイオン伝導度、低温貯蔵特性及び電位窓特性を評価した。この際前記特性評価は次のような方法によって実施した。

【0067】1) 電解液のイオン伝導度

ドライボックスで無閉そく (non-blocking) 測定セルを組立てた。測定しようとする電解液約 15 ml と白金電極を使用し、セルが空気と接触することを遮断するために試薬保管用金属薄膜ケースに保管した。前記金属薄膜ケースに保管されたセルを外部に取り出して恒温恒湿槽で 1 時間保管した後、インピーダンス測定機でインピーダンスを測定することによって伝導度を評価した。

【0068】2) 低温貯蔵特性

30 ml 用プラスチック容器を 2 つ用意して各々の容器に 15 ml の電解液を入れた後、ふたを閉じてふたの周囲をパラフィンフィルムで巻いて空気の接触を完全に遮断させた後、この容器を T A B A I 恒温恒湿器に入れて各々 30℃及び -40℃の温度で 24 時間放置した。

後、電解液の凍結可否を肉眼で観察した。

【0069】3) 電位窓

実施例 1～7 及び比較例 1～3 の有機電解液に対して電位走査測定法 (cyclic voltammetry) を利用して電位窓範囲を測定した。3 極測定セルを使用し、カーボン電極とリチウム金属電極を各々使用した。1 MHz の周波数で走査速度は 1 mV / sec とした。測定結果を図 1 に示した。

【0070】4) 充放電寿命特性

実施例 1～7 及び比較例 1～3 によって製造された有機電解液を使用した電池の充放電寿命特性を評価するために 2016 タイプコイン型電池 (図 3 参照) を次のように製造した。

【0071】LiCoO₂、Super-Pカーボン

(M.M. Carbon Co. 製品) 及び N-メチルピロリドンに溶解させたポリテトラフルオロエチレンを混合してペーストタイプの陽極活物質を製造した後、これを厚さ 200 μm のアルミニウムフォイルにキャストした後、乾燥及び圧着し、切断してコイン型電池用陽極 34 を製造した。

【0072】また、グラファイト粉末 (MCMB 2528, Osaka Gas Co. 製品)、Super-Pカーボン (M.M. Carbon Co. 製品)、N-メチルピロリドンに溶解させたポリテトラフルオロエチレンを混合してペーストタイプの陰極活物質を製造した後、これを厚さ 200 μm のアルミニウムフォイルにキャストして乾燥及び圧着した後、切断してコイン型電池用陰極 33 を製造した。

【0073】セパレーター 35 としてはヘキストセラニーズ社 (Hoechst Celanese Co.) のセルガード 2400 (Cellgard 2400) を使用し、セパレーターを陰極と陽極との間に置いて実施例 1～7 及び比較例 1～3 の有機電解液に 10 分間浸した。10 分後これを取り出してクランプマシンを使用してステンレス製ケース 31、ステンレス製ふた 32、絶縁ガスカート 36 で完全に密閉された 2016 タイプコイン型電池 (図 3) を製造した。この時電池の容量は 3.15 mAh であった。

【0074】以上のように製造したコイン型電池に対して初期容量と 100 及び 200 サイクル充放電実験後の容量を測定して初期容量に対比して示した。1 A 容量の充放電器 (Maccor 製品) を利用し、充電及び放電は各々 25℃で 0.2 C で実施し、充電電圧は 3.0～4.2 V であった。

【0075】前述した方法によって実施例 1～7 及び比較例 1～3 によって製造された有機電解液のイオン伝導度、低温貯蔵特性及び充放電寿命特性を表 1 に示した。

【0076】

【表 1】

| 区分 | イオン伝導度 (25℃、s/cm) | 低温貯蔵特性 | | 充放電寿命特性 | | |
|-------|------------------------|--------|------|---------------|-------------------------|-------------------------|
| | | -30℃ | -40℃ | 初期容量 (mAh) | 100 サイク ル後初期容 量対比 | 200 サイク ル後初期容 量対比 |
| 実施例 1 | 1.124×10^{-2} | 非凍結 | 非凍結 | 2.89 | 92% | 87% |
| 実施例 2 | 1.226×10^{-2} | // | // | 2.91 | 90% | 85% |
| 実施例 3 | 1.137×10^{-2} | // | // | 2.88 | 90% | 86% |
| 実施例 4 | 1.123×10^{-2} | // | // | 2.86 | 91% | 87% |
| 実施例 5 | 1.118×10^{-2} | // | // | 2.84 | 90% | 85% |
| 実施例 6 | 1.116×10^{-2} | // | // | 2.85 | 90% | 86% |
| 実施例 7 | 1.133×10^{-2} | // | // | 2.87 | 91% | 85% |
| 比較例 1 | 1.420×10^{-2} | 凍結 | 凍結 | 2.88 | 93% | 87% |
| 比較例 2 | 1.475×10^{-2} | // | // | 2.91 | 85% | 79% |
| 比較例 3 | 1.112×10^{-2} | 非凍結 | 非凍結 | 2.77 | 82% | 75% |

【0077】前記表1及び図1の結果から、本発明による有機電解液及びこれを採用したリチウムイオン電池は、イオン伝導度値が $1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以上で高いし、低温貯蔵特性に全て優れることが分かる。また、電池の容量が100サイクル後には初期容量対比90%以上、200サイクル後には85%以上で、サイクル進行による容量変化率が少なく、寿命特性に非常に優れることが分かり、図1を参照すると電位窓領域が広くて広範囲な電圧範囲でも安定した電池特性を維持できることが分かる。

【0078】実施例8

リチウム塩として0.9M LiPF_6 及び0.1M $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 溶液を作れる含量の LiPF_6 と $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を使用し、高誘電率溶媒としてエチレンカーボネート、低粘度用溶媒としてエチルメチルカーボネート、第3の溶媒としてジメチルスクシネートを使用したことを除いては実施例1と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0079】実施例9

第3の溶媒としてジメチルグルタレートを使用したことを除いては実施例8と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0080】実施例10

第3の溶媒としてジメチルアジペートを使用したことを除いては実施例8と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0081】実施例11

LiPF_6 と $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の含量を各々0.8M及び0.2Mとしたことを除いては実施例8と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0082】実施例12

LiPF_6 と $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の含量を各々0.7M及び0.3Mとしたことを除いては実施例8と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0083】実施例13

$2 \times 10^{-2} \text{ M}$ の LiBO_2 をさらに付加したことを除いては実施例8と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0084】比較例4

エチルメチルカーボネートを付加することなく、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの体積比を2:1とし、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を付加することなく1M LiPF_6 だけを使用したことを除いては実施例8と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0085】比較例5

ジメチルカーボネートの代わりにエチルメチルカーボネートを使用したし、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの体積比を1:1としたことを除いては比較例4と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0086】比較例6

LiPF_6 と $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の含量を各々0.6M及び0.4Mとしたことを除いては実施例8と同じ方法で有機電解液を製造した。

【0087】前記実施例8～13及び比較例4～6によって製造された有機電解液のイオン伝導度及び電位窓特性を前述した方法と同じ方法で測定して表2及び図2に示した。

【0088】

【表2】

| 区分 | イオン伝導度 20℃、S/cm | 電位窓領域、V |
|--------|------------------------|---------|
| 実施例 8 | 1.124×10^{-2} | 5.12 |
| 実施例 9 | 1.126×10^{-2} | 5.04 |
| 実施例 10 | 1.137×10^{-2} | 4.98 |
| 実施例 11 | 1.223×10^{-2} | 5.19 |
| 実施例 12 | 1.118×10^{-2} | 5.02 |
| 実施例 13 | 1.216×10^{-2} | 5.06 |
| 比較例 4 | 1.133×10^{-2} | 4.89 |
| 比較例 5 | 1.220×10^{-2} | 4.85 |
| 比較例 6 | 1.112×10^{-2} | 4.87 |

【0089】本発明の有機電解液（実施例8～13及び比較例4～6）をリチウムポリマー電池（図4参照）に適用した。高分子マトリックスとしてはポリビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンの共重合体（PVdF-HFP）のキナー2801（商品名；Kynar2801, Altech Co.製品）を使用した。

【0090】陽極46はアセトン450mlに陽極活物質の LiCoO_2 65重量部、可塑剤のフタレートジブチル20重量部及びキナー2801 15重量部を入れて揺った後、50乃至60℃のオープンでキナー2801を十分に溶解させた。ボールミル機器で48時間混合させた後、ドクターブレードを使用して厚さ120 μm になるようにキャストした後、大気中で乾燥させて製造した。

【0091】陰極42の場合には、陽極活物質の代わりに陰極活物質のグラファイト系カーボン活物質65重量部を使用して陽極製造時と同じ方法で製造した。

【0092】セパレーター43はアセトン250mlにキナー2801 30g、ジブチルフタレート40g及び酸化ケイ素30gを混合した後、50乃至60℃のオープンで高分子が十分に溶解できるようにした後、ドク

ターブレードを使用して厚さ50乃至55 μm にキャストした後、空気中で乾燥させてアセトンを揮発させることによって製造した。

【0093】以上のように製造した陽極46、陰極42、セパレーター43、銅集電体41、アルミニウム集電体45及び絶縁包装材44を利用してリチウムイオンポリマー電池（図4）を製造した。

【0094】1）充放電寿命特性

陽極活物質が LiCoO_2 の場合、130mAh/gを基準として電池の理論容量を計算した後、陽極と陰極の容量比率が1：2.1乃至2.2になるように構成した。この時、電池の容量は17.0mAhであり、初期容量は17.7mAhであった。2.8乃至4.2Vの範囲で10時間率で充電と放電を2回実施して化成した。

【0095】電池の充放電サイクルは定電流／定電圧条件で2時間率で2.8乃至4.2Vで実施し、定電圧区間は定電流区間の1/10とした。電池の容量及び充放電サイクル寿命特性は表3に示されている。

【0096】2）低温放電特性

実施例8～13及び比較例4～6の有機電解液を使用して製造した電池を、2時間率で4.2Vまで定電流／定電圧条件で充電した。充電された電池を-20℃で17時間放置した後、0.5時間率で2.75Vまで放電した。その結果は表3に示した。

【0097】3）自己放電特性

実施例8～13及び比較例4～6の有機電解液を使用した電池の自己放電による容量減少率を評価するために、化成段階が完了した電池を5時間率で4.2Vまで定電流／定電圧条件で充電した後、5時間率で放電させた。また、2時間率で4.2Vまで定電流／定電圧条件で充電した後、20℃で30日間放置してから2.75Vまで2時間率で放電させた。実験結果は表3に示した。

【0098】

【表3】

| 区分 | 低温放電特性(-20℃) | | 充放電寿命特性(20℃) | | 自己放電率 (20℃、%) |
|--------|---------------|------------|----------------------------|----------------------------|------------------|
| | 放電容量 (mAh) | 放電率 (%) | 100 サイクル 後電池容量 (mAh) | 100 サイクル 後初期容量 対比(%) | |
| 実施例 8 | 149.39 | 84.4 | 166.03 | 93.8 | 10.7 |
| 実施例 9 | 145.86 | 82.4 | 161.96 | 91.5 | 11.5 |
| 実施例 10 | 139.21 | 78.6 | 158.59 | 89.6 | 12.6 |
| 実施例 11 | 147.65 | 83.4 | 167.62 | 94.7 | 9.1 |
| 実施例 12 | 145.45 | 82.18 | 166.38 | 94.0 | 11.98 |
| 実施例 13 | 151.69 | 85.7 | 168.46 | 95.14 | 10.87 |
| 比較例 4 | 25.134 | 14.2 | 164.08 | 92.7 | 14.1 |
| 比較例 5 | 115.23 | 65.1 | 154.34 | 87.2 | 13.8 |
| 比較例 6 | 97.03 | 54.8 | 145.67 | 82.3 | 12.9 |

【0099】前記表3から、実施例8～13の有機電解液を使用した場合を比較例4～6の有機電解液を使用した場合と比較すると、寿命特性は無機物系リチウム塩だけを使用した場合に似ており、より改善されながら低温放電特性及び自己放電特性が向上し、有機物系リチウム塩と無機物系リチウム塩とを共に使うことによって60℃の高温自己放電特性も向上した。

【0100】

【発明の効果】本発明によるリチウム2次電池用有機電解液は、化学式1で表示される化合物を含むことによってイオン伝導度、低温貯蔵性が優秀で電位窓領域が広いだけでなく充放電寿命特性が優秀という長所を有する。また、無機物系リチウム塩と有機物系リチウム塩を一定割合で含有する本発明のリチウム2次電池用有機電解液は、自己放電率の減少によって容量特性が向上し、熱的安定性が優秀で高温での放電特性が向上する。従って、本発明の電解液を採用するリチウム2次電池は、電池の容量が大きくてサイクルが進行されても安定した充放電特性を示すだけでなく、低温貯蔵性、高温特性及び電池

の寿命特性も良い。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例による有機電解液の電位窓特性を示すグラフである。

【図2】 本発明の他の実施例による有機電解液の電位窓特性を示すグラフである。

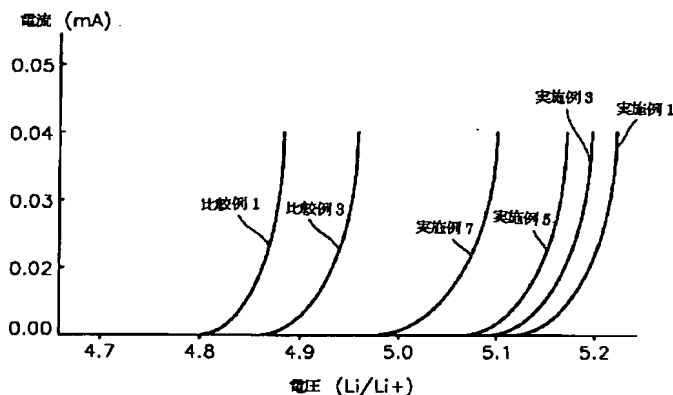
【図3】 本発明の一実施例による有機電解液を採用したコイン形電池の断面構造図である。

【図4】 本発明の他の実施例による有機電解液を採用した角形リチウムイオンポリマー電池の断面構造図である。

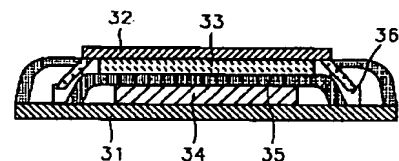
【付号の説明】

31…ステンレス製ケース、 32…ステンレス製ふた、 33…コイン型電池用陰極、 34…コイン型電池用陽極、 35…セパレーター、 36…絶縁ガスケット、 41…銅集電体、 42…陰極、 43…セパレーター、 44…絶縁包装材料、 45…アルミニウム集電体、 46…陽極。

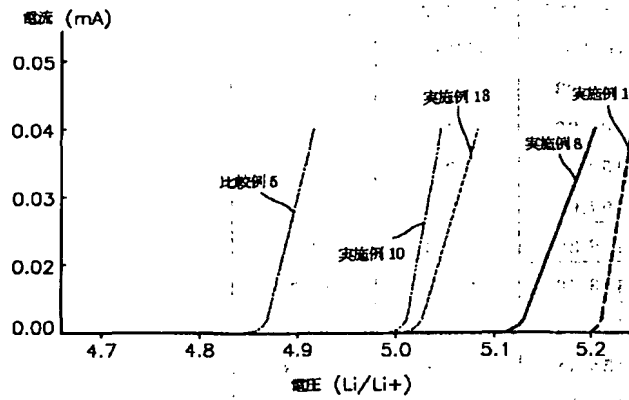
【図1】



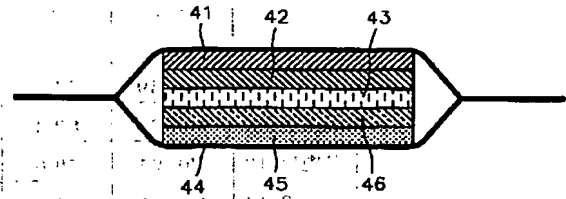
【図3】



【図 2】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 鄭 馥 煥

大韓民国ソウル特別市江南區逸院洞615-
1 番地 韓信アパート101棟1105號